

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Applicant: Jens KLEIN et al.

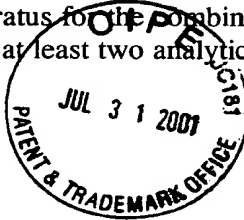
Title: Process and apparatus for the combinatorial production and testing of material libraries by using at least two analytical methods

Appl. No.: 09/809,423

Filing Date: 03/16/2001

Examiner: To be assigned

Art Unit: 1743



**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

- Federal Republic of Germany Patent Application No. 10012847.5 filed March 16, 2000.

Respectfully submitted,

Date July 31, 2001

FOLEY & LARDNER  
Washington Harbour  
3000 K Street, N.W., Suite 500  
Washington, D.C. 20007-5109  
Telephone: (202) 672-5483  
Facsimile: (202) 672-5399

By

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "Richard C. Peet", written over a horizontal line.

Richard C. Peet  
Attorney for Applicant  
Registration No. 35,792



A 9161  
06/00  
EDV L

hte GmbH

16. März 2000  
H32923 RI/Hc/mp

---

5

**Verfahren und Vorrichtung zur  
kombinatorischen Herstellung und Testung von Materialbibliotheken  
durch Anwendung mindestens zweier Analysemethoden**

---

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kombinatorischen Herstellung von Materialbibliotheken und Testung derselben mittels mindestens zweier  
15 Analysemethoden sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Kombinatorische Methoden stehen seit geraumer Zeit im Fokus des Interesses von Forschung und Entwicklung im Bereich der Materialforschung. Mit diesen kombinatorischen Methoden werden stets eine möglichst große Anzahl von verschiedenen oder auch identischen chemischen Verbindungen hergestellt und somit eine  
20 Materialbibliothek erstellt, die dann unter Verwendung einer geeigneten Technik auf nützliche Eigenschaften untersucht werden. Dabei stehen neben magnetischen, elektronischen, elektromagnetischen, optischen, elektro-optischen, elektromechanischen, usw. auch katalytische Eigenschaften derartiger, durch kombinatorische oder hochparallelisierte Methoden hergestellter Materialien im Mittelpunkt  
25 des Interesses. Diesbezüglich verweisen wir auf die WO 99/41005 und den darin zitierten Stand der Technik. Diese Druckschrift betrifft Arrays aus Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern, aufgebaut aus einem Körper, der, bevorzugt parallele, durchgehende Kanäle aufweist und in dem mindestens n Kanäle n  
30 unterschiedliche Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer enthalten, wobei n den Wert 2, vorzugsweise 10, besonders bevorzugt 100, insbesondere 1000, speziell 10000 besitzt. Darüber hinaus betrifft die Druckschrift ein Verfahren zur

Herstellung von derartigen Arrays sowie ein Verfahren zur Bestimmung der Aktivität, Selektivität und/oder Langzeitstabilität von Katalysatoren in einem derartigen Array.

5 Größere Materialbibliotheken können einfach durch die Analyse der bei der Reaktion entstehenden Wärme überprüft werden. Dabei wird nach WO 97/32208, WO 98/15813 und Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, S. 4801-4803 mittels einer thermosensitiven Kamera eine ganze Materialbibliothek auf ihre nützlichen Eigenschaften untersucht. Der Nachteil der Methode besteht im wesentlichen darin,  
10 daß die thermosensitive Kamera über die freiwerdende Wärme nur den Grad der Aktivität der Katalysatoren widerspiegelt. Für eine Reihe von Reaktionen ist diese Aussage ausreichend (Totaloxidationen, Vollhydrierungen, etc.) (siehe u.a. Holzwarth, A., Schmidt, H.W., Maier, W.F., Angewandte Chemie, 1998, 110, 19, 2788-2791; Reetz, M.T., Becker, M.H., Holzwarth, A., Angewandte Chemie,  
15 1998, 110, 19, 2792-2795), bei anderen Reaktionen, speziell sogenannten Partialoxidationen von Kohlenwasserstoffen, genügt zur Beurteilung von katalytischen Eigenschaften eines Bausteins einer Materialbibliothek die Aussage über die Aktivität alleine nicht, da die Selektivität des Bausteins bei solchen Reaktionstypen meist eine größere Rolle als die Aktivität spielt.

20 Die WO 97/32208 weist ohne nähere Offenbarung allgemein darauf hin, daß der Detektor der Vorrichtung weiterhin Raman-Spektroskopie, FT-IR-Spektroskopie, NMR, Massenspektroskopie, Gaschromatographie, Flüssigkeitschromatographie sowie enzymatische oder biologische Zusätze usw. aufweisen kann.

25 Die Massenspektrometrie hat aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit schon lange Einzug in das Feld der organischen und pharmazeutischen kombinatorischen Chemie gehalten. Die aktuellen Arbeiten von Weinberg et al. zeigen die Möglichkeit, massenspektrometrische Methoden zur Hochgeschwindigkeitsscreening von  
30 Heterogenkatalysator-Bibliotheken anzuwenden (P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Tur-

ner, W. H. Weinberg, Angew. Chem. 111 (1999) 507; US 5 959 297, WO 98/15969 A2, W. H. Weinberg, E. W. McFarland, P. Gong, S. Guan, Symyx Technologies, 1998; R. F. Service, Science 280 (1998) 1690). Weinberg und Mitarbeiter weisen bei der CO-Oxidation mit O<sub>2</sub> oder NO an Metallegierungen aus Rh, Pd, Pt und Cu das gebildete CO<sub>2</sub> sowie die Eduktgase massenspektrometrisch nach. Sie benutzen dazu ein Kapillarbündel zur örtlich separierten Eduktzuführung und Produktabführung in Form einer Quarzkapillare, die an ein Massenspektrometer gekoppelt ist. Unter Berücksichtigung der Darstellungsweise der ternären Metallegierungen über Radiofrequenz-Kathodenzerstäubung und dem Einsatz verschiedener Maskensysteme (US 5 985 356, US 6 004 617, WO96/11878, P. G. Schultz, X. Xiang, I. Goldwasser, Symyx Technologies, 1996) kann man ersehen, wie auch in der oben zitierten Patentliteratur beschrieben, daß der reale Aufbau viel komplizierter als die sehr schematische Beschreibung in den Publikationen ist. Bei Katalysatormengen von 2 bis 4 µg auf einem Katalysatorelement von 1,5 mm Durchmesser werden selbst bei Umsätzen von 80 bis 90 % und hohen Selektivitäten, wie es bei der CO-Oxidation der Fall ist, nur sehr geringe Produktmengen gebildet. Damit ist eine aufwendige Modifizierung des Massenspektrometers um eine zweite Quadrupolblende ("ion guide") und die Konstruktion eines Vakuumkammersystems zur getrennten Synthese, Probenvorbereitung und dem eigentlichen Testen nötig. Vor allem wird das Handhaben der Proben von außen sehr erschwert. Auch in diesem Beispiel kann eigentlich nur von einer Unterscheidung nach Katalysatoraktivitäten die Rede sein, die CO-Oxidation mit O<sub>2</sub> oder NO zu CO<sub>2</sub> als einzig möglichem Reaktionsprodukt läßt keine Aussagen über Selektivitätsunterschiede der einzelnen Bibliotheksmitglieder zu. Bei komplexeren Reaktionen mit mehreren möglichen Produkten, die mit unterschiedlichen oder ähnlichen Selektivitäten oft bei geringen Ausbeuten gebildet werden, versagt diese Methode aufgrund der zu kleinen Produktmengen.

Insgesamt erfordert die Methode von Weinberg et al. einen großen finanziellen sowie technischen Aufwand. Die Bedingungen des katalytischen Testens und der Katalysatorherstellung sind als sehr idealisiert und fern von technisch relevanten

Bedingungen zu bezeichnen. Die Übertragbarkeit und Verwendung der erhaltenen Ergebnisse in den Labormaßstab ist fraglich. Insgesamt zeigt die Methode aber die prinzipielle Anwendbarkeit der Massenspektrometrie in der kombinatorischen Festkörperforschung.

5

Neben Symyx beschreiben auch Maier und Mitarbeiter ein System zur massenspektrometrischen Abrastern von Bibliotheken aus Heterogenkatalysatoren (M. Orschel, J. Klein, W. F. Maier, Angewandte Chemie, 1999, 111, 18, 2961). Dieses sehr einfache Verfahren zur orts aufgelösten Erfassung von katalytischen Aktivitäten und Selektivitäten mit Hilfe der Massenspektrometrie ergibt sich aus der Kopplung eines Syntheseroboters mit einem kommerziellen Gasanalysengerät. Es wird gezeigt, daß mit einer geeigneten Anordnung von Versorgungs- und Meßkapillaren unterschiedliche Selektivitäten heterogen katalysierter Reaktionen auf einer nach außen offenen Katalysatorbibliothek zuverlässig und schnell orts aufgelöst untersucht werden können. Am Beispiel der selektiven Oxidation von Propan mit Luftsauerstoff bei Temperaturen von 250 bis 450 °C lassen sich die selektiven Bildungen von Acrolein, Benzol und 1,5-Hexadien unterschiedlichen Katalysatormaterialien zuordnen. Gekennzeichnet ist diese Anordnung durch die Verwendung größerer Katalysatormengen (1 bis 2 mg) im Gegensatz zu Symyx sowie dadurch, daß in einem offenen System (Arbeiten unter Atmosphärendruck, Generierung von "Mikroreaktoren" durch Aufsetzen eines Kapillarbündels aus Eduktzufuhr und Produktabfuhr) gearbeitet wird. Auch hier entspricht jedoch das Prinzip des Überströmens nur sehr entfernt realen, industrienahen Reaktionsbedingungen. Rastert man eine große Materialbibliothek komplett ab, so ist der Zeitfaktor durch die sequentielle Messung jedes einzelnen Meßbausteins fast inakzeptabel; außerdem sind die Katalysatoren durch die integrale Beheizung der Gesamtbibliothek thermisch sehr unterschiedlichen Bedingungen ausgesetzt, je nachdem, ob sie zu Beginn oder am Ende eines Durchlaufs getestet werden. Im Vergleich zur parallelen, simultanen Aufnahme einer gesamten Bibliothek bei der IR-Thermographie ist das massenspektrometrische, sequentielle Abrastern als sehr langsame Methode einzuordnen. Auf S. 2965 am Ende dieses Artikels findet sich

10

15

20

25

30

auch ein Hinweis auf die Möglichkeit der Kombination von Massenspektrometrie und IR-Thermografie ohne daß diesbezüglich irgendwelche Details offenbart werden.

- 5 Angesichts des vorstehend dargestellten Standes der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Bestimmung von nützlichen Eigenschaften einzelner Bausteine einer Materialbibliothek zur Verfügung zu stellen, welche die Nachteile der bislang bei der Analyse derartiger Materialbibliotheken angewendeten Verfahren nicht aufweisen und
- 10 darüber hinaus in einfacher und schneller Weise Informationen über nützliche Eigenschaften, vorzugsweise katalytische Eigenschaften und hierbei insbesondere Aktivität und Selektivität von Bausteinen einer Materialbibliothek liefern.

Diese und weitere Aufgaben werden gelöst durch

- 15 ein Verfahren zur Bestimmung von nützlichen Eigenschaften einzelner Bausteine einer Materialbibliothek umfassend ein Substrat mit mindestens zwei einzelnen Bausteinen in mindestens zwei voneinander getrennten Abschnitten, das umfasst:
- 20 (iii) simultanes Messen mindestens eines ersten Parameters an mindestens zwei, vorzugsweise allen Abschnitten mit einem ersten Sensor, wobei der erste Parameter einen Hinweis auf eine erste Eigenschaft der jeweiligen Bausteine gibt, und
- 25 (iv) Messen mindestens eines weiteren Parameters mit mindestens einem weiteren Sensor, wobei der weitere Parameter einen Hinweis auf eine weitere Eigenschaft der jeweiligen Bausteine gibt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Messung des mindestens einer weiteren Parameters nur für eine ausgewählte Gruppe von Abschnitten

30

durchgeführt, wobei die Auswahl eines Abschnitts zur Messung des zweiten Parameters, von dem jeweiligen Ergebnis der Messung des ersten Parameters abhängt.

5 Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, welches zusätzlich zu den oben genannten Schritten den folgenden weiteren vorgeschalteten Schritt (i) umfaßt:

- 10 (i) Erstellen der Materialbibliothek, umfassend ein Substrat mit mindestens zwei einzelnen Bausteinen in mindestens zwei verschiedenen, voneinander getrennten Abschnitten des Substrats;

sowie ein Verfahren, das den folgenden weiteren Schritt (ii) vor Schritt (iii) und - sofern durchgeführt - nach Schritt (i) umfaßt:

- 15 (ii) Einleiten mindestens eines Edukts in mindestens zwei voneinander getrennte Abschnitte eines Substrats einer Materialbibliothek zur Durchführung einer chemischen oder physikalischen oder chemisch und physikalischen Umsetzung des Edukts in den mindestens zwei voneinander getrennten Abschnitten des Substrats, jeweils in Gegenwart des entsprechenden Bausteins, unter Erhalt jeweils eines Abstroms umfassend mindestens ein Umsetzungsprodukt und/oder Edukt.
- 20

Ferner betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung der obigen Verfahren, umfassend:

25

- (1) Mittel zur Aufnahme von mindestens zwei einzelnen Bausteinen, umfassend ein Substrat mit mindestens zwei verschiedenen, voneinander getrennten Abschnitten,
- (2) Mittel zum Einleiten mindestens eines Edukts,



- (3) einen ersten Sensor zur Messung eines ersten Parameters,
- (4) mindestens einen zweiten Sensor zur Messung mindestens eines weiteren Parameters, wobei

5 die Vorrichtung weiterhin eine Datenverarbeitungseinrichtung umfaßt, welche die Abschnitte für die Messung des zweiten Parameters aufgrund der Ergebnisse der Messung des ersten Parameters nach vorherbestimmbaren Kriterien auswählt.

- 10 Nach einem Aspekt der Erfindung betrifft die Materialbibliothek Katalysatoren. Der erste Sensor ist nach diesem Aspekt bevorzugt eine Infrarotkamera, welche als ersten Parameter die Temperaturentwicklung mindestens zweier, vorzugsweise mindestens 30 %, weiter bevorzugt mindestens 50% und insbesondere aller Abschnitte gleichzeitig erfaßt, wobei die jeweilige Temperaturänderungen der Abschnitte ein Maß für die Aktivität der in den und Abschnitten enthaltenen Bausteine ist. Vorzugsweise werden nur solche Abschnitte zur Messung des mindestens einen weiteren Parameters ausgewählt, bei denen das Maß der Temperaturänderung eine hinreichende Aktivität indiziert. Der mindestens eine weitere Sensor ist nach diesem Aspekt ein spektroskopischer Sensor, der als weiteren Parameter
- 15 Daten hinsichtlich der Selektivität ermittelt. Solche Analysetechniken können sein: GC,MS, GC/MS, Raman-Spektroskopie und weitere geeigneten Techniken. Vorzugsweise handelt es sich bei dem weiteren Sensor um ein Massenspektrometer, insbesondere ein Quadrupol-Massenspektrometer.
- 20
- 25 Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren derart durchgeführt, daß zwei Parameter bestimmt werden, weiter bevorzugt in einer Art wie vorstehend ausgeführt, insbesondere unter Verwendung einer Infrarotkamera als ersten Sensor und eine Massenspektrometers als zweiten Sensor.

Der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendete Begriff „Materialbibliothek“ bezeichnet dabei eine Anordnung mindestens zweier, vorzugsweise bis zu 10, weiter bevorzugt bis zu 100, insbesondere bis zu 1000 und weiter bevorzugt bis zu 100.000. Bausteine, die sich in mindestens zwei verschiedenen, voneinander getrennten Abschnitten eines Substrats befinden.

Der Begriff „Baustein“ bezeichnet eine einzelne definierte Einheit, die sich in den jeweiligen voneinander getrennten Abschnitten des Substrats befindet, und die aus einer oder mehreren Komponenten bestehen kann.

10

Der Begriff „Substrat“ umfaßt prinzipiell sämtliche Einrichtungen mit einer starren oder halbstarren Oberfläche, die sowohl flach sein können als auch Vertiefungen oder Bohrungen bzw. Kanäle aufweisen können. Das Substrat muß geeignet sein die mindesten zwei einzelnen Bausteine in den mindestens zwei verschiedenen voneinander getrennten Abschnitten physisch voneinander zu trennen. Die Bausteine können in Substrat ein-, zwei- oder dreidimensional, d.h. neben- und übereinander in verschiedenen Ebenen, angeordnet sein.

Vorzugsweise umfaßt das Substrat parallel durchgehende Kanäle und kann u.a. ein Drahtnetz oder eine Schaumkeramik aufweisen.

20 Es stellt weiter bevorzugt einen Rohrbündelreaktor dar. Die geometrische Anordnung der einzelnen Abschnitte zueinander kann dabei frei gewählt werden. Beispielsweise können die Abschnitte in Art einer Reihe (quasi eindimensional), eines Schachbrettmusters oder wabenartig (quasi zweidimensional) angeordnet sein. Bei einem Substrat mit parallelen durchgehenden Kanälen, bevorzugt Rohrbündelreaktor mit einer Vielzahl zueinander paralleler Rohre wird die Anordnung bei  
25 der Betrachtung einer Querschnittsfläche senkrecht zur Längsachse der Rohre deutlich: es ergibt sich eine Fläche, in der die einzelnen Rohrquerschnitte die unterschiedlichen voneinander beabstandeten Bereiche wiedergeben. Die Abschnitte oder Rohre können - beispielsweise für Rohre mit kreisförmigem Querschnitt - auch

in einer dichten Packung vorliegen, so daß unterschiedliche Reihen von Abschnitten zueinander versetzt angeordnet sind.

Der Begriff Substrat beschreibt einen dreidimensionalen Gegenstand, der eine  
5 Vielzahl (mindestens 2) „Abschnitte“ aufweist. Vorzugsweise sind diese Abschnitte  
Rohre, können jedoch auch einzelne, physikalisch voneinander getrennte Abschnitte  
eines flachen oder Vertiefungen aufweisenden Substrats, z.B. in Form einer  
Tüpfelplatte, darstellen. Vorzugsweise sind die Abschnitte als Kanäle ausgebildet.  
Die Kanäle verbinden somit zwei Oberflächenbereiche des Substrats und laufen  
10 durch das Substrat hindurch. Vorzugsweise sind die Kanäle im wesentlichen,  
bevorzugt vollständig parallel zueinander. Das Substrat kann dabei aus einem oder  
mehreren Materialien aufgebaut sein und massiv oder hohl sein. Es kann jede  
geeignete geometrische Form aufweisen. Vorzugsweise weist er zwei zueinander  
parallele Oberflächen auf, in denen sich jeweils eine Öffnung der Kanäle befindet.  
15 Die Kanäle verlaufen dabei vorzugsweise senkrecht zu diesen Oberflächen. Ein  
Beispiel eines derartigen Substrats ist ein Quader oder Zylinder, in dem die Kanäle  
zwischen zwei parallelen Oberflächen verlaufen. Es ist aber auch eine Vielzahl  
ähnlicher Geometrien denkbar.

20 Der Begriff "Kanal" beschreibt eine durch das Substrat hindurchlaufende  
Verbindung zweier an der Körperoberfläche vorliegender Öffnungen, die  
beispielsweise den Durchtritt eines Fluids durch den Körper erlaubt. Der Kanal kann  
dabei eine beliebige Geometrie aufweisen. Er kann eine über die Länge des Kanals  
veränderliche Querschnittsfläche oder vorzugsweise eine konstante  
25 Kanalquerschnittsfläche aufweisen. Der Kanalquerschnitt kann beispielsweise einen  
ovalen, runden oder polygonalen Umriß mit geraden oder gebogenen Verbindungen  
zwischen den Eckpunkten des Polygons aufweisen. Bevorzugt sind ein runder oder  
gleichseitiger polygonaler Querschnitt. Vorzugsweise weisen alle Kanäle im Körper  
die gleiche Geometrie (Querschnitt und Länge) auf und verlaufen parallel  
30 zueinander.

Der Begriff "Rohrbündelreaktor" beschreibt zusammengefaßte parallele Anordnungen einer Vielzahl von Kanälen in Form von Rohren, wobei die Rohre einen beliebigen Querschnitt aufweisen können. Die Rohre sind in einer festen räumlichen Beziehung zueinander angeordnet, liegen vorzugsweise voneinander räumlich beabstandet vor und sind vorzugsweise von einem Gehäuse oder Mantel umgeben, der alle Rohre umfaßt. Hierdurch kann beispielsweise ein Heiz- oder Kühlmedium durch den Mantel geführt werden, so daß alle Rohre gleichmäßig temperiert werden.

10 Der Begriff "Block aus einem Massivmaterial" beschreibt ein Substrat aus einem Massivmaterial (das wiederum aus einem oder mehreren Ausgangsmaterialien aufgebaut sein kann), der die Kanäle, beispielsweise in Form von Bohrungen, aufweist. Die Geometrie der Kanäle (Bohrungen) kann dabei wie vorstehend für die Kanäle allgemein beschrieben frei gewählt werden. Die Kanäle (Bohrungen) müssen  
15 nicht durch Bohren angebracht werden, sondern können beispielsweise auch beim Formen des Massivkörpers/Blocks, etwa durch Extrusion einer organischen und/oder anorganischen Formmasse, ausgespart werden (beispielsweise durch eine entsprechende Düsengeometrie bei der Extrusion). Im Unterschied zu den Rohrbündelreaktoren oder Wärmetauschern ist der Raum im Körper zwischen den  
20 Kanälen beim Block immer durch das Massivmaterial ausgefüllt. Vorzugsweise ist der Block aus einem oder mehreren Metallen aufgebaut.

Der Begriff "vorbestimmt" bedeutet, daß beispielsweise eine Reihe unterschiedlicher oder identische Bausteine, wie z.B. Katalysatoren oder  
25 Katalysatorvorläufer derart in z.B. einen Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher eingebracht wird, daß die Zuordnung der jeweiligen Bausteine, wie z.B. Katalysatoren oder Katalysatorvorläufer zu den einzelnen Rohren aufgezeichnet wird und später beispielsweise bei der Bestimmung nützlicher Eigenschaften, wie z.B. der Aktivität, Selektivität und/oder Langzeitstabilität der einzelnen Bausteine,

wie z.B. Katalysatoren abgerufen werden kann, um eine eindeutige Zuordnung für bestimmte Meßwerte zu bestimmten Bausteinen zu ermöglichen. Bevorzugt erfolgt die Herstellung und Verteilung der Bausteine auf die unterschiedlichen Bereiche rechnergesteuert, wobei die jeweilige Zusammensetzung eines Bausteins und die Position des Abschnitts im Substrat, z.B. Rohrbündelreaktor, in das der Katalysator oder Katalysatorvorläufer eingebracht wird, im Computer gespeichert wird und später abgerufen werden kann. Der Begriff "vorbestimmt" dient damit der Unterscheidung gegenüber einer zufälligen oder statistischen Verteilung der einzelnen Bausteine auf die Abschnitte des Substrats.

10

Somit betrifft die vorliegende Erfindung insbesondere ein Verfahren der hier in Rede stehenden Art, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Substrat ein Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher ist und die Bereiche Kanäle, vorzugsweise Rohre sind, oder das Substrat ein Block aus einem Massivmaterial, der Bereiche, vorzugsweise Kanäle, aufweist, ist.

15

Ferner besitzen die mindestens zwei einzelnen Bausteine vorzugsweise nützliche Eigenschaften und stellen weiter bevorzugt Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer, weiter bevorzugt anorganische Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer und insbesondere Vollkontakte oder Trägerkatalysatoren und/oder deren Vorläufer dar. Sie liegen dabei vorzugsweise jeweils als Katalysatorschüttung, Rohrwandbeschichtung oder Hilfsträgerbeschichtung vor. Im Rahmen der vorliegenden Verfahren können die einzelnen Bausteine gleich oder verschieden voneinander sein. Sofern sie verschieden voneinander sind, können die bei der Umsetzung gewählten Umsetzungsbedingungen gleich oder verschieden sein, sofern die Bausteine gleich sind, sind vorzugsweise die Umsetzungsbedingungen in den einzelnen Bereichen unterschiedlich.

20

25

Stufe (i)

Die Herstellung der Materialbibliotheken bzw. der darin enthaltenen einzelnen Bausteine kann, wie nachfolgend allgemein dargestellt, durchgeführt werden, wobei bezüglich weiterer Details auf die WO 99/19724, die WO 96/11878 sowie die WO 99/41005 Bezug genommen wird. Im einzelnen sind folgende Methoden zu nennen:

Verfahren zum Aufbringen von dünnen Filmen, wie z.B. Elektronenstrahlaufdampfen, Sputtern, thermisches Aufdampfen, Plasmabedampfung, Molekularstrahl-Epitaxie, Abscheidung aus der Gasphase, Abscheidung mittels modulierbarem Laser; Co-Präzipitierung und Imprägnierung; Imprägnierung geeigneter Trägermaterialien, die z.B. poröses Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid, wie vorher jeweils in die Abschnitte des Substrats eingebracht werden. Die Auftragung der Aktivkomponente(n) kann durch Aufbringen von Lösungen, Aufschlämmungen oder Pasten, die jeweils die Aktivkomponente(n) oder eine oder mehrere geeignete Verbindungen davon umfassen, durchgeführt werden. Bezüglich der verwendbaren Träger existieren keinerlei Beschränkungen, wobei hier insbesondere auf poröse und monolytische Träger hingewiesen sei.

20

Ferner ist es auch möglich Materialbibliotheken, die homogene Bausteine, z.B. homogene Katalysatoren umfassen, herzustellen. Dazu werden beispielsweise organometallische oder anorganometallische Verbindungen und/oder beliebige komplexe Moleküle, wie z.B. Enzyme unter Verwendung einer geeigneten Einrichtung, z.B. einer geeigneten Pipette mit mehreren Kanälen verwendet, um die Bausteine in die entsprechenden voneinander getrennten Abschnitte einzubringen.

Insbesondere lassen sich die erfindungsgemäß untersuchten Materialbibliotheken durch folgende Vorgehensweisen erstellen, die anhand von den auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise verwendeten anorganischen Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern exemplarisch beschrieben werden. Bezüglich weiterer Details der im folgenden beschriebenen Vorgehensweisen (a) bis (f) wird auf die WO 99/41005 verwiesen.

Vorgehensweise (a) umfaßt die folgenden Schritte:

- 10        a1)        Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,
- 15        a2)        gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,
- 20        a3)        gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung der Kanäle des Substrats mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung zu erhalten, und
- 25        a4)        gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500 °C zum Trocknen und gegebenenfalls

Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

Vorgehensweise (b) umfaßt die folgenden Schritte:

5

b1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

10

b2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,

15

b3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung von in den Kanälen des Substrats vorliegenden Katalysatorträgern mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung auf den Katalysatorträgern zu erhalten, und

20

b4) gegebenenfalls Aufheizen des Substrats mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500 °C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

25



Vorgehensweise (c) umfaßt die folgenden Schritte:

- 5                    c1)        Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,
- 10                   c2)        Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen,
- 15                   c3)        gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en),
- 20                   c4)        Beschichtung eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Substrats mit der Mischung oder mehreren Mischungen,
- c5)        Wiederholung der Schritte c2) bis c4) für andere Kanäle des Substrats, bis die Kanäle mit den jeweils vorbestimmten Katalysator- und/oder Katalysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,
- 25                   c6)        gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Substrats, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500 °C zum Trocknen und gegebenenfalls

Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

Vorzugsweise umfaßt die Vorgehensweise die folgenden Schritte:

5

c1) Herstellen von Lösungen von Elementverbindungen der im Katalysator vorliegenden chemischen Elemente außer Sauerstoff, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien

10

c2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen beziehungsweise Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen unter Fällung der im Katalysator vorliegenden chemischen Elemente,

15

c3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene Suspension,

20

c4) Beschichtung eines oder mehrerer vorbestimmter Rohre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers mit der Suspension,

25

c5) Wiederholung der Schritte c2) bis c4) für unterschiedliche Rohre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers bis die Rohre mit den jeweils vorbestimmten Katalysatorzusammensetzungen beschichtet sind,

- c6) Aufheizen des beschichteten Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500 °C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren.

5

Vorgehensweise (d) umfaßt die folgenden Schritte:

- 10 d1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,
- 15 d2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen,
- 20 d3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en),
- 25 d4) Beschichtung von in einem oder mehreren vorbestimmten Kanälen des Substrats vorliegenden Katalysatorträgern mit der Mischung oder einer oder mehrerer der Mischungen,
- d5) Wiederholung der Schritte d2) bis d4) für andere (das heißt in der Regel die noch nicht beschichteten) Katalysatorträger in den Kanälen

des Substrats, bis die (bevorzugt alle) in den Kanälen des Substrats vorliegenden Katalysatorträger mit den jeweils vorbestimmten (in der Regel voneinander abweichenden) Katalysator- und/oder Katalysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,

5

- d6) gegebenenfalls Aufheizen des Substrats mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500 °C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

10

Dabei kann die Haftfähigkeit der Kanäle (z.B. der Innenfläche der Rohre) des Substrats oder der Katalysatorträger vor der Beschichtung durch chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung der Innenwände der Kanäle (z.B. Innenrohre) oder der Katalysatorträger oder durch Aufbringen einer Haftschicht vergrößert werden. dies trifft insbesondere auf die Vorgehensweisen (a) und (c) bzw. (b) und (d) zu.

15

Vorgehensweise (e) umfaßt die folgenden Schritte:

20

- e1) Herstellen von unterschiedlichen Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in Form von Vollkontakten mit vorbestimmter Zusammensetzung,

25

- e2) Beschicken jeweils eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Substrats, die gegen das Herausfallen der Heterogenkatalysatoren gesichert sind, mit jeweils einem oder mehreren der

Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern mit vorbestimmter Zusammensetzung.

- 5 e3) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur
- 10 im Bereich von 20 bis 1500 °C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

Vorgehensweise (f) umfaßt die folgenden Schritte:

- 15 f1) Beschichten und gegebenenfalls Aufheizen von vorbestimmten Katalysatorträgern zur Herstellung von vorbestimmten Trägerkatalysatoren in der vorstehend in Verfahren b) bzw. d) definierten Art außerhalb des Körpers,
- 20 f2) Einbringen der Trägerkatalysatoren in vorbestimmte Kanäle des Substrats,
- 25 f3) gegebenenfalls Aufheizen des gefüllten Substrats, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500 °C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren.

Vorzugsweise entspricht dabei die äußere Form der Trägerkatalysatoren der Form des Kanalinneren im Körper zumindest im wesentlichen, vorzugsweise annähernd oder vollständig.

- 5 Die oben skizzierten Vorgehensweisen eignen sich zur Herstellung einer Vielzahl von Katalysatorsystemen, wie sie beispielsweise in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Herausgeber „Handbook of Heterogeneous Catalysis“, Wiley – VCH, Weinheim, 1997, beschrieben sind.
- 10 Bezüglich weiterer Einzelheiten bezüglich der Erstellung einer Materialbibliothek gemäß (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird auf den Abschnitt „Herstellung der anorganischen Heterogen-Katalysator-Arrays“ der WO 99/41005 verwiesen. In diesem Abschnitt wird die Erstellung einer Materialbibliothek (dort als „Array“ bezeichnet) anhand der Erstellung einer Materialbibliothek aus anorganischen
- 15 Heterogenkatalysatoren detailliert beschrieben. Der Inhalt dieses Abschnitts der WO 99/41005 wird im übrigen voll umfänglich in dem Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen. Selbstverständlich läßt sich das dort beschriebene Konzept auch auf andere Bausteine, wie z.B. homogene Katalysatorsysteme, insbesondere metallorganische Systeme, organische
- 20 Substanzen, wie z.B. pharmakologische Wirkstoffe, Polymere, Composit-Materialien, insbesondere solche aus Polymeren und anorganischen Materialien, übertragen. Prinzipiell ist das erfindungsgemäße Verfahren anwendbar auf alle Bereiche der Technik, in denen Formulierungen, also Zusammensetzungen mit mehr als einem Bestandteil, hergestellt und auf ihre nützlichen Eigenschaften untersucht
- 25 werden. Anwendungsbereiche außerhalb der Materialforschung sind z.B. Arzneimittelformulierungen, Formulierungen von Nahrungs- und Nahrungsergänzungsmitteln, Futtermittel und Kosmetika.

Demgemäß ist die vorliegende Erfindung nicht auf die Bestimmung des nützlicher Eigenschaften von bestimmten Katalysatormaterialien und Katalysatorzusammensetzungen beschränkt. Die Herstellung der vorstehend erwähnten Mischungen kann dabei parallel oder nacheinander erfolgen und wird in der Regel in automatisierter Form, z.B. mit Hilfe eines Pipettierautomaten oder  
5 Pipettierroboters, mittels Ink-Jet-Verfahren wie es beispielsweise in der US 5,449,754 beschrieben ist, sowie automatisierter Sputter- oder Elektrolyseverfahren, durchgeführt.

10 Neben den vorstehend beschriebenen Vorgehensweisen (a) bis (f) ist es selbstverständlich auch möglich, unterschiedliche Heterogenkatalysatoren in Form von Vollkontakten oder Trägerkatalysatoren nach bekannten, beispielsweise kombinatorischen Verfahren, mit vorbestimmter Zusammensetzung herzustellen und jeweils eines oder mehrere vorbestimmte Abschnitte, vorzugsweise Rohre eines  
15 Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers oder in diese einzuführende Röhren bzw. Hilfsträger, mit jedem dieser vorgefertigten Heterogenkatalysatoren zu beschicken.

#### Stufe (ii)

20 Die Durchführung der chemischen oder physikalischen oder chemischen und physikalischen Umsetzung des Edukts in den mindestens zwei von einander getrennten Abschnitten des Substrats, wobei ein Abstrom umfassend mindestens ein Umsetzungsprodukt erhalten wird, gemäß Stufe (ii) kann wie folgt durchgeführt werden.

25

Zunächst kann, falls nötig, der Katalysator im Substrat aktiviert werden. Dies kann durch thermische Behandlung unter Inert- oder Reaktivgasen oder andere physikalische und/oder chemische Behandlungen durchgeführt werden.

Anschließend wird das Substrat auf eine gewünschte Umsetzungstemperatur gebracht und danach ein fluides Edukt, das eine Einzelverbindung oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Verbindungen sein kann, durch einen, mehrere oder alle der Abschnitte, vorzugsweise Kanäle, des Substrats durch- oder entlangeleitet.

5

Das fluide Edukt, bestehend aus einem oder mehreren Reaktanden, ist in der Regel flüssig oder bevorzugt gasförmig. Vorzugsweise erfolgt die Testung von z.B. Oxidationskatalysatoren durch parallele oder hintereinander erfolgende ~~Beaufschlagung einzelner~~, mehrerer oder aller Abschnitte, vorzugsweise Rohre eines beschichteten Rohrbündelreaktors, mit einer Gasmischung aus einem oder mehreren gesättigten, ungesättigten oder mehrfach ungesättigten organischen Edukten. Zu nennen sind hierbei beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und so weiter, sowie sauerstoffhaltige Gase, wie z.B. Luft, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> und/oder z.B. Wasserstoff. Darüber hinaus kann auch ein Inertgas, wie z.B. Stickstoff oder ein Edelgas zugegen sein. Die Umsetzungen werden in der Regel bei Temperaturen von 20 bis 1200 °C, bevorzugt bei 50 bis 800 °C und insbesondere bei 80 bis 600 °C durchgeführt, wobei mittels einer geeigneten Einrichtung die parallele oder hintereinander erfolgende getrennte Abführung der jeweiligen Gasströme der einzelnen, mehrerer oder aller Abschnitte sichergestellt wird.

20

Der erhaltene Abstrom, umfassend mindestens ein Umsetzungsprodukt wird anschließend entweder aus einzelnen oder mehreren Abschnitten des Substrats aufgefangen und vorzugsweise getrennt, nacheinander oder vorzugsweise parallel analysiert, sofern eine Analyse des Abstroms nach den erfindungsgemäßen Verfahren für den jeweiligen Abschnitt erforderlich ist.

25

Dabei können auch mehrere Umsetzungen, jeweils unterbrochen durch einen Spülschritt mit einem Spülgas, bei gleicher oder verschiedenen Temperaturen



nacheinander durchgeführt und analysiert werden. Selbstverständlich sind auch identische Umsetzungen bei verschiedenen Temperaturen möglich.

5 Dabei wird vorzugsweise zu Beginn des Verfahrens der gesammelte Abstrom der gesamten Bibliothek analysiert, um festzustellen, ob überhaupt eine Umsetzung stattfindet. Auf diese Art und Weise lassen sich Gruppen von Bausteinen in sehr schneller Weise dahingehend analysieren, ob sie überhaupt nützliche Eigenschaften, z.B. katalytische Eigenschaften aufweisen. Selbstverständlich können nach Durchführung dieses „Grob-Screenings“ wiederum einzelne Gruppen von  
10 Bausteinen zusammen analysiert werden, um wiederum festzustellen, welche Gruppe von Bausteinen, sofern in der Materialbibliothek mehrere derartige Gruppen von Bausteinen vorhanden sind, katalytische Eigenschaften aufweisen.

15 Die Erfindung erlaubt die automatisierte Herstellung und katalytische Testung zum Zwecke des Massenscreenings von z.B. Heterogenkatalysatoren für chemische Reaktionen, insbesondere für Reaktionen in der Gasphase, ganz besonders für partielle Oxidationen von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase mit molekularem Sauerstoff (Gasphasenoxidationen).

20 Zur Untersuchung geeignete Reaktionen bzw. Umsetzungen sind in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Herausgeber, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley - VCH, Weinheim, 1997 beschrieben. Beispiele geeigneter Reaktionen sind vornehmlich in dieser Literatur in den Bänden 4 und 5 unter den Ziffern 1, 2, 3 und 4 aufgeführt.

25

Beispiele geeigneter Reaktionen sind die Zersetzung von Stickoxiden, die Ammoniaksynthese, die Ammoniak-Oxidation, Oxidation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel, Oxidation von Schwefeldioxid, Direktsynthese von Methyl-

- chlorsilanen, Ölraffination, oxidative Kopplung von Methan, Methanolsynthese, Hydrierung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe, katalytische Reformierung, katalytisches Cracken und Hydrocracken, Kohlevergasung und -verflüssigung, Brennstoffzellen, heterogene
- 5 Photokatalyse, Synthese von Ethern, insbesondere MTBE und TAME, Isomerisierungen, Alkylierungen, Aromatisierungen, Dehydrierungen, Hydrierungen, Hydroformylierungen, selektive bzw. partielle Oxidationen, Aminierungen, Halogenierungen, nukleophile aromatische Substitutionen, Additions- und Eliminierungsreaktionen, Dimerisierungen, Oligomerisierungen und
- 10 Metathese, Polymerisationen, enantioselektive Katalyse und biokatalytische Reaktionen und zur Materialprüfung, und dabei insbesondere zur Bestimmung von Wechselwirkungen zwischen zwei oder mehr Komponenten an Oberflächen oder Substraten, insbesondere bei Composit-Materialien.
- 15 Die Ableitung der Abströme der jeweils ausgewählten Abschnitte umfassend mindestens ein Umsetzungsprodukt und/oder das Edukt, das vorzugsweise aus den jeweiligen Abschnitten getrennt erhalten wird, erfolgt vorzugsweise über eine Einrichtung, die mit den jeweiligen Abschnitten gasdicht verbunden ist. Insbesondere
- 20 sind zu nennen. Probeentnahme mittels geeigneter Flußführung, wie z.B. Ventilschaltungen und mobile Kapillarsysteme (Schnüffelvorrichtung). Dabei können die einzelnen Abströme der einzelnen, mehreren oder aller Abschnitte separat abgeleitet und über eine Ventilschaltung anschließend separat analysiert werden.
- 25 Die z.B. computergesteuerte, mechanische bewegliche „Schnüffelvorrichtung“ umfaßt eine Schnüffelleitung oder Schnüffelpillare für den zu entnehmenden Abstrom, die im wesentlichen automatisch auf, in/oder über dem Ausgang des jeweiligen Abschnitts positioniert wird und anschließend den Abstrom entnimmt. Details bezüglich der Anordnung einer derartigen „Schnüffelvorrichtung“ lassen sich
- 30 ebenfalls der bereits mehrfach zitierten WO 99/41005 entnehmen.

Stufe (iii)

Die Messung des ersten Parameters Unterschritt (iii) wird an allen Abschnitten durchgeführt.

5

Prinzipiell besteht Freiheit in der Wahl der Meßmethode, jedoch sollte es sich hierbei um eine vergleichsweise schnelle und einfache Meßtechnik handeln, da eine große Zahl von Abschnitten zu analysieren ist. Der Zweck dieser ersten Messung ist eine Vorauswahl jener Abschnitte, die unter den Schritt (iv) zu analysieren ist.

10

Als bevorzugtes Meßverfahren ist die in Infrarot-Thermographie zu nennen, die einfach mit einer Infrarotkamera zu realisieren ist. Hierbei ist die Temperaturentwicklung der einzelnen Abschnitte dem aufgenommenen Infrarotbild vorzugsweise mittels digitaler Bildverarbeitung zu entnehmen. Bei einer geringen Anzahl von Abschnitten kann gegebenenfalls jedem einzelnen Abschnitt ein Temperatursensor zugeordnet werden, beispielsweise ein pyrometrisches Element oder ein Thermoelement. Die Ergebnisse der Temperaturmessung für die jeweiligen Abschnitte können alle einer Datenverarbeitungsanlage zugeführt werden, die das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise steuert.

15

20

Um störende Umwelteinflüsse weitgehend zu eliminieren sollte das Substrat mit den zu untersuchenden Abschnitten sich vorzugsweise in einem thermisch isoliertem Gehäuse mit kontrollierter Atmosphäre befinden. Sofern eine Infrarotkamera verwendet wird, sollte sich diese vorzugsweise außerhalb des Gehäuses befinden, wobei die Beobachtung des Substrats durch Infrarottransparente Fenster insbesondere aus Saphir, Zinksulfid, Bariumdifluorid, Natriumchlorid usw. ermöglicht wird. Aufgrund der Ergebnisse der Messung des

25

ersten Parameters werden mittels einer Datenverarbeitungsanlage bzw. eines Computers die Abschnitte ausgewählt, für die der zweite Parameter gemessen werden soll. Hierbei sind verschiedene Auswahlkriterien denkbar. Einerseits können jene Abschnitte ausgewählt werden, für die der erste Parameter "besser" ist als ein vorbestimmter Grenzwert, andererseits können auch die "besten" x % aller Abschnitte auf einem Substrat für die Messung des zweiten Parameters ausgewählt werden. Die genannten Mindestanforderungen bzw. die Menge der auszuwählenden Abschnitte hängt einerseits von den jeweiligen Qualitätsanforderungen an die zu untersuchenden Materialien und andererseits von der Zeit ab, die zur Untersuchung eines Substrats zur Verfügung steht.

Sofern ein Grenzwert bezüglich der Mindestanforderung des ersten Maßwerts vorgegeben wird, so muß dieser nicht für alle Abschnitte eines Substrats konstant sein, sondern er kann beispielsweise als eine Funktion von anderen Eigenschaften der jeweiligen Bauelemente für die einzelnen Abschnitte vorgegeben werden.

#### Stufe (iv)

Die Messung des mindestens einen weiteren Parameters wird vorzugsweise am Abstrom der ausgewählten Abschnitte durchgeführt. Prinzipiell unterliegt der weitere Sensor keinerlei Beschränkungen, solange er geeignet ist, einen weiteren Parameter zu messen, welcher Hinweise auf eine weitere Eigenschaft des zu untersuchenden Baustein gibt.

Vorzugsweise beruht der weitere Sensor auf einer spektroskopischen Methode, die ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Massenspektrometrie, Gaschromatographie, einer Kombination dieser beiden Techniken, Raman-Spektroskopie und Fouriertransformations-(FT-IR)-Spektroskopie.

Anhand dieser bevorzugten Techniken lassen sich genauere Informationen über den Abstrom der jeweiligen Abschnitte bzw. Bausteine gewinnen. Mittels dieser spektroskopischen Methoden kann die Konzentration eines gesuchten Produkts, bzw. die Konzentration von Parallelprodukten sowie die Restkonzentration der Edukte ermittelt werden, woraus sich beispielsweise für katalytische Bausteine Aussagen über die Selektivität ableiten lassen.

Für Massenspektroskopie wird vorzugsweise ein Quadrupol-Massenspektrometer eingesetzt, wenngleich TOF-Massenspektrometer (Echtzeitmassenspektrometer) denkbar sind. Der Abstrom der zu untersuchenden Abschnitte wird dem Massenspektrometer bzw. anderen Sensoren vorzugsweise über ein Leitungssystem zugeführt, wobei es sich insbesondere um eine Schnüffelpipille handelt, welche mittels eines XYZ-Robotersystems im Abstrom der jeweiligen Abschnitte positioniert wird.

Für optische Systeme wie Raman-Spektrometer und FT-IR-Spektrometer ist es denkbar, daß Licht mittels Abtastspiegeln auf die jeweils zu untersuchenden Abschnitte gerichtet bzw. von den jeweils zu untersuchenden Abschnitten ausgekoppelt wird.

Die vorliegende Erfindung wird nun im einzelnen anhand der beigefügten Zeichnungen beschrieben, wobei

Fig. 1 eine schematische Anordnung eines ersten Ausführungsbeispiels der erfindungsgemäßen Vorrichtung zeigt; und

Fig. 2 eine schematische Ansicht eines zweiten Ausführungsbeispiels der erfindungsgemäßen Vorrichtung zeigt.

Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen 10; 110 weisen jeweils ein Gehäuse 11; 111 auf, welches zumindest über eine Heizung (nicht gezeigt) verfügt, um die Temperatur im Gehäuse zu kontrollieren.

5

Das zylindrische Gehäuse 11; 111 weist einen planaren Träger auf, der als Drahtnetz oder Schaumkeramik 14; 114 ausgebildet, und in dem parallel zylindrische Abschnitte 13; 113 zur Aufnahme der Bausteine angeordnet sind. In der in Figur 1 gezeigten Ausführungsform wird das Eduktgas oberhalb des Trägers in das gesamte Volumen oberhalb der Abschnitte 13 eingeleitet und kann die Abschnitte abwärts durchströmen, wobei das Abgas das Gehäuse an einem (nicht gezeigten) Auslaß verläßt. Im Gegensatz dazu wird bei der in Figur 2 gezeigten Vorrichtung 110 das Eduktgas mittels eines Leitungssystems 112 gezielt unter die jeweiligen zylindrischen Abschnitte 113 geleitet. Das Gas durchströmt dann die zylindrischen Abschnitte und gegebenenfalls den planaren Träger 114, wobei die Reaktionsprodukte bzw. das verbleibende Edukt den oberen Gehäuseteil durch einen (nicht gezeigten) Auslaß als Abgas verlassen.

Die gezeigten Ausführungsbeispiele weisen als ersten Sensor eine Infrarotkamera, welche so positioniert ist, daß sie die Temperatur sämtlicher zylindrischer Abschnitte simultan erfassen kann. Hierzu werden die Temperaturwerte in der als Bild aufgenommen Temperaturverteilung jeweils den Abschnitten zugeordnet, deren Position einem Bildbereich entspricht.

Die Zuordnung kann nach unterschiedlichen Kriterien verlaufen. Einerseits kann die Temperatur von jedem Abschnitt abgefragt werden, indem die Temperatur in jedem Bildbereich ermittelt wird, die einer Abschnittsposition entspricht. Andererseits kann auch von der im Bild beobachteten Temperaturverteilung ausgegangen werden, wobei lediglich für "interessante" Temperaturwerte,

beispielsweise Extremalwerte bzw. Werte innerhalb oder unterhalb oder oberhalb eines oder zweier Schwellwerte, die zugehörigen Abschnitte ermittelt werden. Die zweite Vorgehensweise bietet sich insbesondere für Systeme mit einer großen Zahl von Abschnitten an, bei denen nur "besonders aussichtsreiche" Abschnitte  
5 weiter untersucht werden sollen.

Die Infrarotkamera 30 ist vorzugsweise außerhalb des Gehäuses positioniert, um sie vor den Edukten und Produkten in dem Gehäuse zu schützen. Durch eine Infrarot-durchlässiges Fenster 15, beispielsweise eine Saphirscheibe, ist die  
10 Beobachtung des Substrats auch von außerhalb des Gehäuses möglich. Andere geeignete Materialien für die Scheibe sind Calciumfluorid, Bariumfluorid, Zinksulfid, usw. Als zweiter Sensor ist ein Massenspektrometer (nicht gezeigt) vorgesehen, welchem der Abstrom von ausgewählten Abschnitten über eine Kapillare 20; 120 zugeführt wird.

15

Die obere Schicht des Substrats 14; 114 besteht vorzugsweise aus einem Material, dessen Emissivitätseigenschaften idealerweise an denen eines schwarzen Strahlers liegen, wobei Naturschiefer besonders bevorzugt ist. Auf diese Weise wird eine Störung der Temperaturmessung durch das Substrat weitgehend eliminiert.

20

Die Kapillare wird hierzu mit einem XY-Roboter bzw. einem XYZ-Roboter (nicht gezeigt) mit ihrer Aufnahmeöffnung jeweils im Abstrom eines ausgewählten Abschnitts positioniert.

25 Die Steuerung des Roboters erfolgt über die (nicht gezeigte) Datenverarbeitungsanlage, welche die Abschnitte für die zweite Messung aufgrund der Meßergebnisse der ersten Messung auswählt.

Die oben beschriebene Kombination einer integralen Analyse-  
methode, welche mit verhältnismäßig geringem Aufwand auf eine  
Vielzahl von Proben bzw. Abschnitten anzuwenden ist, mit einer  
genaueren aber aufwendigeren Analyse-  
methode, die jedoch nur für ausgewählte Abschnitte durch-  
geführt wird, läßt sich beispielsweise bei der Entwicklung von  
Katalysatoren sehr schnell und effektiv die Aktivität und die  
Selektivität von Materialien mit aussichtsreicher Aktivität  
bestimmen.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß die sogenannte  
"Schnüffelkapillare" als Probeneinlaßsystem für andere Analy-  
tiken, beispielsweise chromatographische Methoden verwendbar  
wäre.

Weitere sinnvolle Analyse-kombinationen sind IR-Thermographie/GC-MS,  
IR-Thermographie/Raman-Spektroskopie, IR-Thermographie/dispersi-  
ve FT-IR-Spektroskopie, Farbdetektion mit chemischem Indikator/MS,  
Farbdetektion mit chemischen Indikator/GC-MS, Farbdetektion mit  
chemischen Indikator/dispersi-  
ve FT-IR-Spektroskopie und andere mehr.



hte GmbH

16. März 2000  
H32923 RI/Hc/mp

5

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Bestimmung von nützlichen Eigenschaften einzelner Bausteine einer Materialbibliothek umfassend ein Substrat mit mindestens zwei einzelnen Bausteinen in mindestens zwei voneinander getrennten Abschnitten, das umfaßt:
- 10
- (iii) simultanes Messen eines ersten Parameters an mindestens zwei, vorzugsweise allen Abschnitten mit einem ersten Sensor, wobei der erste Parameter einen Hinweis auf eine erste Eigenschaft der
- 15
- jeweiligen Bausteine gibt, und
- (iv) Messen mindestens eines weiteren Parameters mit mindestens einem weiteren Sensor, wobei der weitere Parameter einen Hinweis auf eine weitere Eigenschaft der jeweiligen Bausteine gibt.
- 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Messung des mindestens einen weiteren Parameters nur für eine ausgewählte Gruppe von Abschnitten durchgeführt wird, wobei die Auswahl eines Abschnitts zur Messung des mindestens eines weiteren Parameters, von dem jeweiligen Ergebnis der Messung des ersten Parameters abhängt.
- 25
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, das die folgenden weiteren vorgeschalteten Schritt (i) umfaßt:
- (i) Erstellen der Materialbibliothek, umfassend ein Substrat mit mindestens zwei einzelnen Bausteinen in mindestens zwei verschiedenen, voneinander getrennten Abschnitten des Substrats.
- 30

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, das folgenden weiteren Schritt (ii) vor Schritt (iii) und - sofern durchgeführt - noch Schritt (i) umfaßt:
  - 5 (ii) Einleiten mindestens eines Edukts in mindestens zwei voneinander getrennte Abschnitte eines Substrats einer Materialbibliothek zur Durchführung einer chemischen oder physikalischen oder chemisch und physikalischen Umsetzung des Edukts in den mindestens zwei voneinander getrennten Abschnitten des Substrats, jeweils in  
10 Gegenwart des entsprechenden Bausteins, unter Erhalt jeweils eines Abstroms umfassend mindestens ein Umsetzungsprodukt und/oder Edukt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Auswahl  
15 der Abschnitte für die weitere Messung automatisch durch eine Datenverarbeitungsanlage erfolgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
20 gekennzeichnet, daß der erste Parameter eine Temperatur oder eine Temperaturänderung ist, und die Messung der Temperatur oder Temperaturänderungen mittels der Sensor Infrarot-Thermographie ermöglicht, oder die Temperatur der einzelnen Abschnitte jeweils mit einem Thermoelement gemessen wird.
- 25 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, der erste Sensor eine Infrarotkamera ist, welche die Temperatur der Abschnitte integral erfaßt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Sensor auf Farbdetektion mittels eines chemischen Indikators beruht.
- 5 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der weitere Parameter jeweils im Abstrom der ausgewählten Abschnitte gemessen wird.
- 10 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß mindestens der mindestens eine weitere Sensor auf einer Methode beruht, die ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Massenspektrometrie, Gas-Chromatographie, Gas-Chromatographie/Massenspektroskopie, Raman-Spektroskopie, FT-IR-Spektroskopie.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei der jeweilige Abstrom der ausgewählten Abschnitte dem mindestens einer weiteren Sensor mittels einer Leitung, insbesondere einer Schnüffelpipille zugeleitet wird, welche mittels geeigneter Antriebsmittel im Abstrom der ausgewählten Abschnitte positioniert wird.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 5 und 11, wobei die Antriebsmittel automatisch von der Datenverarbeitungsanlage gesteuert werden.
- 25 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat ein Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher ist und die Abschnitte Kanäle, vorzugsweise Rohre sind, oder das Substrat ein Block aus einem Massivmaterial, der Bereiche, vorzugsweise Kanäle, aufweist, ist.
- 30 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens zwei einzelnen Bausteine katalytische

5      Eigenschaften besitzen, vorzugsweise Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer, weiter bevorzugt anorganische Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer und insbesondere Vollkontakte oder Trägerkatalysatoren und/oder deren Vorläufer sind, und jeweils als Katalysatorschüttung, Rohrwandbeschichtung oder Hilfsträgerbeschichtung vorliegen.

10      15.    Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Eigenschaft die jeweilige Aktivität der Bausteine ist.

16.    Verfahren nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Eigenschaft die jeweilige Selektivität der Bausteine ist.

15      17.    Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung ausgewählt wird unter:

20      Zersetzung von Stickoxiden, die Ammoniaksynthese, die Ammoniak-Oxidation, Oxidation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel, Oxidation von Schwefeldioxid, Direktsynthese von Methylchlorsilanen, Ölraffination, oxidative Kopplung von Methan, Methanolsynthese, Hydrierung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe, katalytische Reformierung, katalytisches Cracken und Hydrocracken, Kohlevergasung und -verflüssigung, heterogene Photokatalyse, Synthese von Ethern, insbesondere MTBE und TAME, 25      Isomerisierungen, Alkylierungen, Aromatisierungen, Dehydrierungen, Hydrierungen, Hydroformylierungen, selektive bzw. partielle Oxidationen, Aminierungen, Halogenierungen, nukleophile aromatische Substitutionen, Additions- und Eliminierungsreaktionen, Dimerisierungen, Oligo-

merisierungen und Metathese, Polymerisationen, enantioselektive Katalyse und biokatalytische Reaktionen.

5 18. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17, umfassend:

- 10 (1) Mittel zur Aufnahme von mindestens zwei einzelnen Bausteinen, umfassend ein Substrat mit mindestens zwei verschiedenen, voneinander getrennten Abschnitten,
- (2) Mittel zum Einleiten mindestens eines Edukts,
- (3) einen ersten Sensor zur Messung eines ersten Parameters,
- (4) mindestens einen weiteren Sensor zur Messung eines zweiten Parameters,

**dadurch gekennzeichnet daß**

- 15 (5) die Vorrichtung weiterhin eine Datenverarbeitungseinrichtung umfaßt, welche die Abschnitte für die Messung des mindestens einen weiteren Parameters aufgrund der Ergebnisse der Messung des ersten Parameters nach vorherbestimmbaren Kriterien auswählt.

20

19. - Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Sensor ein Infrarotkamera ist.

25 20. Vorrichtung nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine weitere Sensor auf einer Methode beruht, die ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Massenspektrometrie, Gas-

Chromatographie, Gas-Chromatographie/Massenspektroskopie, Raman-Spektroskopie, FT-IR-Spektroskopie.

- 5 21. Vorrichtung nach Anspruch 20, wobei der weitere Sensor ein Quadrupol-Massenspektrometer ist.
- 10 22. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 18 bis 21, weiterhin umfassend eine Schnüffelkapillare zur Zuleitung des Abstroms eines Abschnitts zu dem mindestens einen weiteren Sensor und Antriebsmittel zur Positionierung der Schnüffelkapillare zur Aufnahme des Abstroms eines zu untersuchenden Abschnitts.
- 15 23. Vorrichtung nach Anspruch 18 bis 22, wobei das Substrat eine planare Anordnung mit einem Drahtnetz- bzw. einer Schaumkeramik aufweist.
24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 18 bis 23, weiterhin umfassend ein Gehäuse, in dem das Substrat angeordnet ist.
- 20 25. Vorrichtung nach Anspruch 24, wobei die Vorrichtung Mittel zum Heizen und/oder Mittel zum Kühlen des Gehäuses umfaßt.
- 25 26. Vorrichtung nach Anspruch 19, 24 oder 25 dadurch gekennzeichnet, daß das Gehäuse ein IR-durchlässiges Fenster aufweist, und daß die Infrarotkamera außerhalb des Gehäuses vor dem IR-durchlässigen Fenster angeordnet ist.

FIG. 1

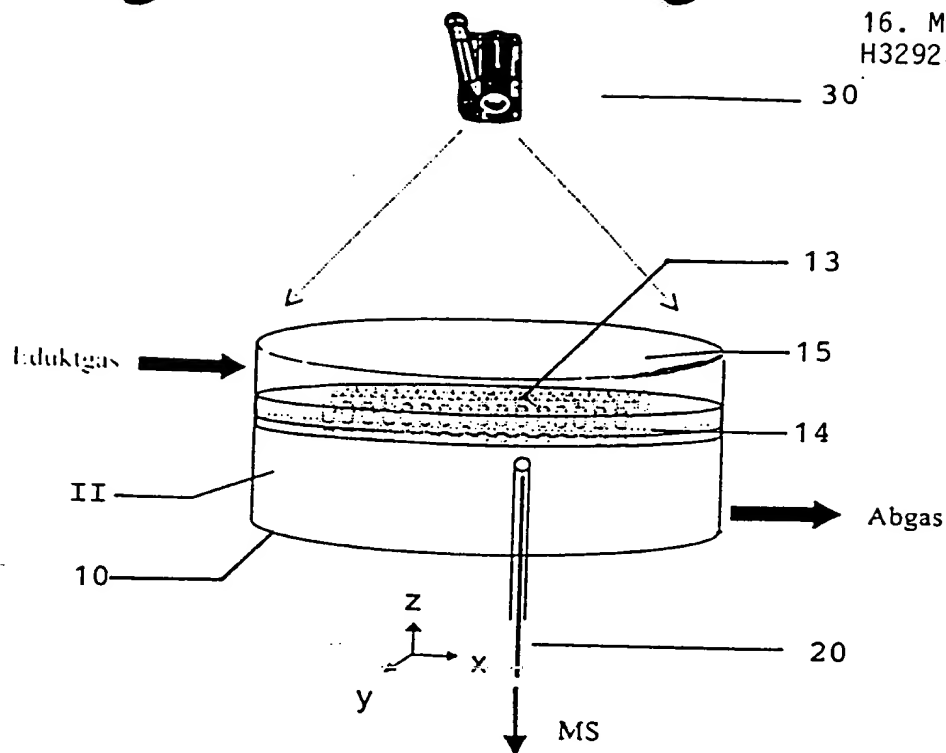
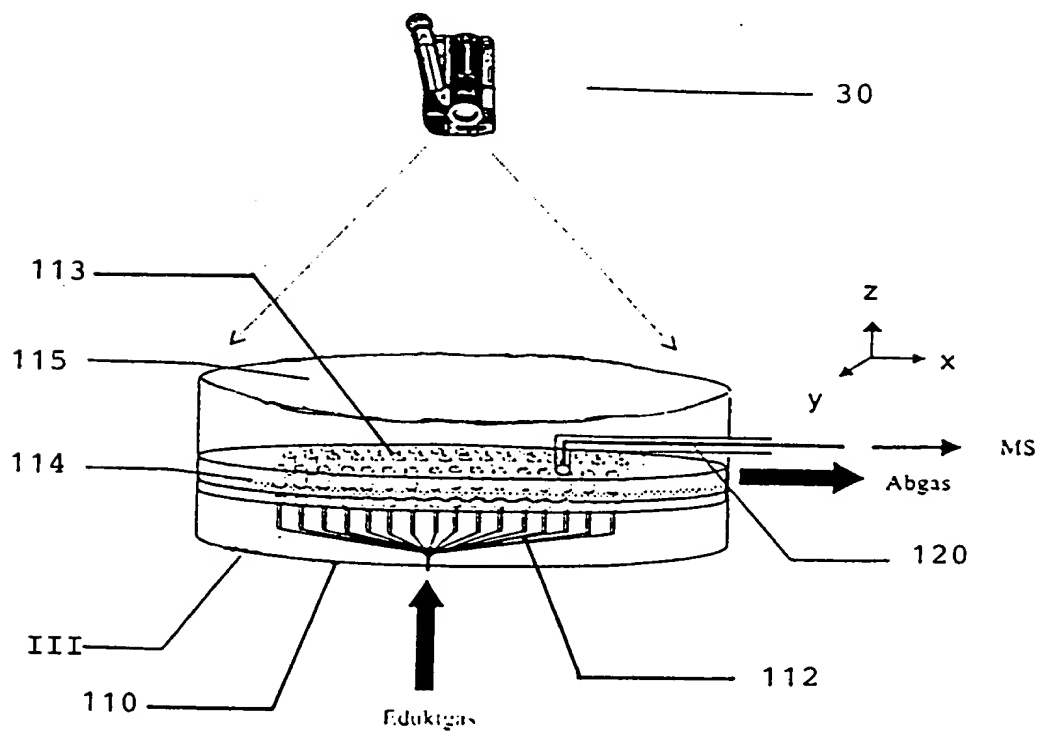


FIG. 2



hte GmbH

16. März 2000  
H32923 RI/Hc/mp

5

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein Verfahren zum Test von Materialbibliotheken, insbesondere von Katalysatoren, mittels gekoppelter Anwendung von mindestens 2 Analysenmethoden, bevorzugt IR-Thermographie und Massenspektrometrie  
10 offenbart. Aufgrund der gewählten Anordnung werden die Nachteile der beiden schon bekannten Einzelmethoden kompensiert: Die nachfolgende Selektivitätsbestimmung für ausgewählte Abschnitte mittels Massenspektrometrie entkräftet das Argument gegen die IR-Thermographie, nur Aktivitäten bestimmen zu können; die schnelle, integrale Ermittlung von potentiell "guten" Materialien  
15 über IR-Thermographie verhindert einen übermäßigen Zeitverlust, alle Materialien einer Bibliothek nacheinander mit dem Massenspektrometer testen zu müssen.

Das Reaktordesign erlaubt einerseits die integrale Aufnahme des gesamten  
20 Reaktors durch ein für die entsprechende Methode durchlässiges Fenster und andererseits die simultane, automatisierte Anwendung einer zweiten Analysenmethode (z.B. Massenspektrometrie) auf ausgewählte, durch die optische Methode als aktiv bewertete Materialien einer Materialbibliothek. Im beschriebenen Fall liefert die optische Methode aussagen über die  
25 Materialaktivität für ein gestelltes Problem, die zweite Analysenmethode bestimmt die Selektivität der Materialien.

(Figur 1)



FIG. 1

